

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-100609

(P2003-100609A)

(43)公開日 平成15年4月4日(2003.4.4)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
H 0 1 L 21/027		B 0 5 D 3/02	2 H 0 2 5
B 0 5 D 3/02		3/12	C 4 D 0 7 5
3/12		7/24	3 0 2 Y 5 F 0 4 6
7/24	3 0 2	G 0 3 F 7/075	5 F 0 5 8
G 0 3 F 7/075		H 0 1 L 21/316	G

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-293718(P2001-293718)

(22)出願日 平成13年9月26日(2001.9.26)

特許法第30条第1項適用申請有り 2001年3月28日
 (社)応用物理学会発行の「2001年(平成13年)春季
 第48回応用物理学関係連合講演会 講演予稿集 第2分
 冊」に発表

(71)出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72)発明者 松井 真二

兵庫県姫路市御立西5丁目8-9

(74)代理人 100110168

弁理士 宮本 晴規

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 SOGを用いた室温ナノインプリントーリソグラフィー

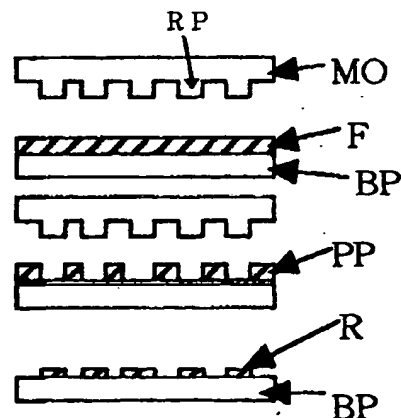
(57)【要約】

【課題】 能率的で、高精度のパターンが得られる室温
 ナノインプリントーリソグラフィーの提供。

【解決手段】 一般式Aのシロキサン成分

$[R_n Si(OH)_{4-n}]$ 一般式A

(但し、RはHまたはアルキル基、nは0～3の整数)
 と溶媒としてのアルコール、エステル、ケトンまたはこれら
 の2種以上の混合物を主成分とする溶液を被加工材
 料表面に塗布後、該塗布面に室温において微細パター
 ンの型押しをし、溶剤の除去および加水分解硬化により、
 または水素化シルセスキオキサンポリマーを用い、該ポ
 リマーによる塗布膜を被加工材料表面に形成後、該塗布
 面を150℃以下でプリベークした後型押しすることによ
 り該被加工材料表面に微細SiO₂パターンを形成す
 る方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式Aのシロキサン成分

[R_nSi(OH)_{4-n}] 一般式A

(但し、RはHまたはアルキル基、nは0～3の整数)と溶媒としてのアルコール、エステル、ケトンまたはこれらの2種以上の混合物を主成分とする溶液を被加工材料表面に塗布後、該塗布面に室温において微細パターンの型押しをし、溶剤の除去および加水分解硬化により該被加工材料表面に微細SiO₂パターンを形成する方法。

【請求項2】 シロキサン成分として水素化シルセスキオキサンポリマーであることを特徴とする請求項1に記載の微細SiO₂パターンを形成する方法。

【請求項3】 シロキサン成分を含有する溶液がSi(OH)₄、R₁COOR₂ (R₁、R₂は炭素数4までの低級アルキル基) およびアルコールを含有するものであることを特徴とする請求項1に記載の微細SiO₂パターンを形成する方法。

【請求項4】 硬化処理に酸またはアンモニアを用いることを特徴とする請求項1、2または3に記載の微細SiO₂パターンを形成する方法。

【請求項5】 シロキサン成分として水素化シルセスキオキサンポリマーを用い、該ポリマーによる塗布膜を被加工材料表面に形成後、該塗布面を150℃以下でプリベークした後型押しをすることを特徴とする該被加工材料表面に微細SiO₂パターンを形成する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明の第1は、シロキサン成分とこれを溶解するアルコールなどの有機溶媒からなる溶液を室温にて被加工材表面に塗布、形成された塗膜に型材により型押しした後該塗膜を硬化させ、被加工材表面SiO₂ガラスによるパターンを形成する方法に関する。前記SiO₂膜の形成方法はSOG (spin-on-glass) として公知であるが、型押しによりSiO₂パターンを形成することは全く知られていない。また、本発明の第2は、シロキサン成分として水素化シルセスキオキサンポリマーを用い、該ポリマーによる塗布膜を被加工材料表面に形成後、該塗布面を150℃以下でプリベークした後型押しをすることを特徴とする該被加工材料表面に微細SiO₂パターンを形成する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】今まで、室温にて被加工材表面に膜を形成後、型材により型押しし、該被加工材表面の該膜からなるパターンを形成し、これをレジストとして前記被加工材を加工する技術は、ナノ・インプリントリソグラフィ技術として公知である。しかしこれまでは、レジスト形成材料として熱可塑性ポリマー、例えばPMMAが用いられていた (Stephen Y. Chou等により提案された方法)。そのために、型押し時に加熱が必要

であり、型押し後の冷却の際、温度変化により型押し後の転写パターンの位置精度、線幅精度が低下するという問題があった。また、加熱-冷却という工程であるため作業性もあまり良くないし、転写工程におけるモールド (型押し) マスクへのレジスト付着による転写パターン精度の低下という不都合もあった。その改良のために、最適レジスト加熱温度の設定、マスク基板表面へのポリテトラフルオロエチレンコーティング (テフロン (登録商標) コーティング) などが提案もされてきたが、前記不都合の解決方法としては十分とはいえない。

【0003】また、量子デバイスの作製のために、SOG (siloxene =メチル基結合Si-Opolymer) を電子線 [AFM (原子間力顕微鏡のプロブ) を用いて描画する。] により硬化するレジスト材料として用いることも提案されているが、パターン形成速度に問題があった。因みに、SOGの技術は電子デバイスの技術分野では、絶縁層形成材料、表面平滑化などのために利用されていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の課題は前記従来技術の問題点を取り除いた室温ナノインプリントリソグラフィを提供することである。前記課題を達成するために、本発明者らは、前記一般式Aのシロキサン成分、[R_nSi(OH)_{4-n}] (但し、Rはアルキル基、nは0～3の整数) と該成分の溶媒としてのアルコール、エステル、ケトンまたはこれらの2種以上の混合物を主成分とする溶液を用いて、室温で型押しによりレジストパターンを形成することができないか検討した。その中で、前記シロキサン成分を含む溶液を被加工材料表面に塗布後、溶剤が揮発し硬化が完了する前に塗布面に型押しをし、塗布膜の硬化後型を取り外すことによりナノ精度のSiO₂レジストパターンが形成できること、また、シロキサン成分として水素化シルセスキオキサンポリマーを用いた場合、該ポリマーの塗布膜を被加工材料表面に形成後、該塗布面を150℃以下の低温でプリベークした後型押しをすることにより該被加工材料表面に微細SiO₂パターンを形成することができ、を確認することができ前記課題を達成することができた。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の第1は、前記一般式Aのシロキサン成分 [R_nSi(OH)_{4-n}] (但し、Rはアルキル基、nは0～3の整数) と溶媒としてのアルコール、エステル、ケトンまたはこれらの2種以上の混合物を主成分とする溶液を被加工材料表面に塗布後、該塗布面に室温において微細パターンの型押しをし、溶剤の除去および加水分解硬化により該被加工材料表面に微細SiO₂パターンを形成する方法である。好ましくは、シロキサン成分が水素化シルセスキオキサンポリマーであることを特徴とするまたはシロキサン成分

を含有する溶液が $\text{Si}(\text{OH})_4$ 、 R_1COOR_2 (R_1 、 R_2 は炭素数4以下の低級アルキル基である。)およびアルコールを含有するものであることを特徴とする前記微細 SiO_2 パターンを形成する方法であり、より好ましくは、硬化処理に酸またはアンモニアを用いることを特徴とする前記各微細 SiO_2 パターンを形成する方法である。

【0006】本発明の第2は、シロキサン成分として水素化シルセスキオキサンポリマーを用い、該ポリマーによる塗布膜を被加工材料表面に形成後、該塗布面を150℃以下でプリベークした後型押しをすることを特徴とする該被加工材料表面に微細 SiO_2 パターンを形成する方法である。

【0007】

【本発明の実施の態様】本発明をより詳細に説明する。

A. 本発明の特徴を図面を参照しながら説明する。

図1は、室温ナノインプリントーリソグラフィーの原理を説明するものである。すなわち、パターンRPを形成した型(モールド)MOを被加工材料(基板)BP表面に形成された膜Fに型押しし、前記膜を硬化後前記型MOを取り除くことにより型押しパターンPP(膜Fの硬化物パターン)が形成され、前記膜Fの硬化物パターンPPを、 CF_4RIE (ガスを用いた化学反応イオンエッチング)することによりエッチング後パターン(レジスト)Rが前記被加工材料BP表面に形成することができる。また、シロキサン成分として水素化シルセスキオキサンポリマーを用いる場合には、該ポリマーによる塗布膜を被加工材料表面に形成後、該塗布面を150℃以下という低温でプリベークした後型押しをすることにより、該被加工材料表面に微細 SiO_2 パターンを形成することができる。

【0008】B. 本発明の特徴は、前記被加工材料表面に形成される膜Fを形成する材料と該材料の特性を巧みに利用して前記膜Fの型押しパターンPP(膜Fの硬化物パターン)を前記被加工材料表面に形成する方法にある。すなわち、基本的には膜Fを形成する材料としては、従来SOG技術において利用されていたものを利用できるが、前記一般式Aのシロキサン成分 $[\text{R}_n\text{Si}(\text{OH})_{4-n}]$ (但し、Rはアルキル基、nは0~3の整数)と、これを溶解する溶媒、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール、 R_1COOR_2 で表されるエステル類、アセチルアセトンなどのケトン類またはこれらの混合物とからなるものが好ましい。

【0009】SOGに使用されているものは、シロキサンの化学構造により、シリカガラス、アルキルシロキサンポリマー、アルキルシルセスキオキサンポリマー(MSQ)、水素化シルセスキオキサンポリマー(HSQ)、水素化アルキルシルセスキオキサンポリマー(HOSP)などに分類できる。市販材料としては、

1、ハネウエル社製のものとして、シリカガラスとして

第1世代無機SOG(無機SOG-1という)、HSQとして第2世代無機SOG(無機SOG-2という)

(T-11/T-12/T-14)、アルキルシロキサンポリマーとして第1世代有機SOG(有機SOG-1という)、MSQ(T-18)とHOSP(T-24)として第2世代有機SOG(有機SOG-2という)などがある。

2、東京応化株式会社製のものとして、OCD T-2 Si-5900-SGなどのOCDシリーズを挙げることができる。これらには、更に添加剤(ガラス質形成剤、有機バインダーなど)を加えて変性調製(変形)も可能である。

3、ダウコーニング社製のものとして、HSQである商品名FOXを挙げることができる。これは、 $\text{H}_2(\text{SiO})_3$ の籠型構造高分子であり、このポリマーを使用した場合は、低温プリベーク後、型押しすることにより該被加工材料表面に微細 SiO_2 パターンを形成することができる。因みに、SOGとは、これらの溶液と形成される膜の総称である。

【0010】調製された溶液は、被加工材料BP表面に塗布後、溶剤の蒸発、加水分解(hydrolytic polycondensation)による硬化前に、型押しされ、硬化後に型を取り除いて型押しパターンPP(膜Fの硬化物パターン)を形成し、これを CF_4RIE してレジストとして有用なエッチング後パターン(レジスト)Rが形成される。また、シロキサン成分として、水素化シルセスキオキサンポリマーである前記ダウコーニング社製の商品名FOXを用いた場合には、低温プリベーク後、型押しすることにより該被加工材料表面に微細 SiO_2 パターンを形成することができる。

【0011】

【実施例】実施例1

SOG組成: オルガノシリカ $[\text{Si}(\text{OH})_4 + \text{R}_1\text{COOR}_2]$ (R_1 、 R_2 はアルキル基である。)の5.9%アルコール溶液(東京応化(株)製、OCD5900)を用いた。

1、Si基板表面に0.1 μm 厚に前記SOGをスピンコートした。

2、型板を、乾燥、硬化処理する前の前記SOGコート基板に約25 kgf/cm^2 の圧力で10分間プレスした。(前記プレス処理は、空気中の水分との加水分解により硬化するため、SOG膜が乾燥する前、すなわちスピンコート後10分以内に行うのが好ましい)

3、前記プレス後型板をステップモーターにより取り除くという工程よる本発明の室温ナノインプリントーリソグラフィー(NIP)法によりSOGパターンを形成する。

A、先ず、200 $\text{nm} \times 100\text{nm}$ 角、深さ200 nm のドットパターンを持つ型を、室温NIL法により前記SOGコート基板にプレスして、型押しパターンPP

を形成した。得られたパターンを原子間力顕微鏡 (AFM) により観察したところ高精度のパターンが前記 SOG コート基板上に再現されていることが分かった。

B、200nmのライン幅および2 μ mピッチを持つ格子型を、A、と同様に前記 SOG コート基板上に型押しして、型押しパターン PP を形成した。得られたパターンを走査顕微鏡 (SEM) により観察した。深さ70nmのプレスに対し残留深さは30nmでありことが確認された。

【0012】実施例2 (比較例1)

PMMA (比較例) を使用した前記 NIL (PMMA の場合は、型押しの際変形可能な温度、90℃~170℃まで加熱した。) 法によりパターンを形成した。PMA の場合には型板の劣化 (型への PMMA の残留による) は3回の後に型板表面に観察された。これに対して、SOG (実施例2) を使用した NIL 法では、型板の劣化は10回の後においても観察されなかった。本発明の NIL 法においては、10回繰返した後の Si 型板を光学顕微鏡観察したところ、SOG が型板に付着することが全く無いことが確認されている。このような特性は、SOG を用いた室温 NIL プロセスによってもたらされたものである。

【0013】実施例3

前記ダウコーニング社製の SOG である HSQ を用い、本発明による NIL 法を行った。まず、Si 基板表面に0.3 μ mの厚さに HSQ をスピンコートした (塗布工程)。次いで、150℃以下の温度である50℃でプリベークした後、型 (SiO₂/Si で作られた) と SOG 塗布基板とを、25kgf/cm²の圧力で10分間プレスした (型押し工程)。型を取り除いた後 CF₄RIE (ガスを用いた化学反応イオンエッチング) を用いて加圧した部分の残留 HGS を除去した (レジスト R の形成工程)。その後、Si 基板を前記 HSQ レジストを用いて CF₄ガスをを用いた RIE 反応性イオンエッチングをした。HSQ を用いた場合の200nmのライン幅および0.4 μ mピッチを持つ格子パターンの再現性を、表面走査電子顕微鏡 (SEM) 像および透過像を観察することにより観察した。高精度の型押しパターン PP (膜 F の硬化物パターン) が前記 HSQ コート Si 基板上に形成されていることが観察された。250nmの深さにプレスした後の残留深度が50nmであった。

【0014】実施例4

実施例3と同様に HSQ を用いて、幅0.75 μ m、ピッチ3 μ mの矩形パターンを実施例3と同様の室温 NIL 法条件で型押しした。実施例3と同様の観察により、高精度の型押しパターン PP (膜 F の硬化物パターン) が前記 HSQ コート Si 基板上に形成されていることが観察された。また、前記 HSQ パターンの複製を、リフ

トオフ法および RIE プロセスにより、Au 金属パターンおよび Si 基板に再現できることも確認された。これらのことから、HSQ も本発明の室温 NIL 法の材料として有用であることが分かった。また、型押しを、プレス圧4.5MPa、または4.0MPa、プレス時間1分でも所望の微細 SiO₂パターンを形成することも可能であることを確認している。

【0015】レジストの耐久性および除去性

前記 SOG (室温~200℃で焼成した) のレジスト特性は CF₄RIE を用いるエッチング (0.25% HF 水溶液) に対し、熱成長した SiO₂ より2倍のエッチング速度 (除去速度) であった。これに対し、希釈 HF を用いた湿式エッチング速度は SOG/SiO₂ に対し200倍以上であった。このことは、SOG がドライエッチングマスク材として汎用されている SiO₂ と同程度の高耐久性があることをしめしており、NIL で形成した SOG パターンがそのままドライエッチングマスクとなり、プロセスの簡素化を図ることができる。さらに、ドライエッチング後のマスク材の剥離が希釈 HF で簡単にすることができる除去容易性の特性は、ドライエッチングのマスク材料として有利である。

【0016】

【発明の効果】以上述べたように、SOG の硬化前の塗布膜を型押し加工用の材料として利用する本発明の室温 ナノインプリントーリソグラフィを用いることにより、非常に能率的に、且つ高精度のパターンが形成でき、更に、形成された SOG が高いドライエッチング耐性を有すると共に、ウェットエッチングにより除去が容易であるレジストを形成できるという優れた効果がもたらされる。また、シロキサン成分として水素化シルセスキオキサンポリマーを用いると、該ポリマーによる塗布膜を被加工材料表面に形成後、該塗布面を150℃以下でプリベークした後型押しすることにより、高精度のパターンが形成でき、簡易な微細 SiO₂ パターンを形成方法を提供できる、という効果がもたらされる。これらにより、本発明の NIP 法は、量子デバイスの作成、すなわち、単電子トランジスター、量子磁気ディスク (10nm以下のサイズ) 等の作製における有用な方法となりうる。

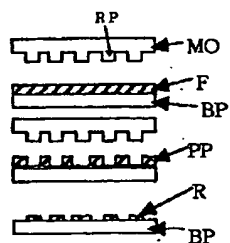
【図面の簡単な説明】

【図1】 室温ナノインプリントーリソグラフィ (NIL) の原理の説明

【符号の説明】

RP パターン MO 型 F 膜 R エッチング後パターン (レジスト)
PP 型押しパターン BP 被加工材料 (基板) F シロキサンなどの膜

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テーム (参考)

H 0 1 L 21/316

H 0 1 L 21/30

5 0 2 D

F ターム (参考) 2H025 AA20 CB33 EA10
 4D075 BB06Z BB28Z CA23 DA06
 DB13 DC21 EA07 EA45 EB02
 EB56
 5F046 AA28
 5F058 BC02 BF46 BF47 BH01 BH12
 BH20

BEST AVAILABLE COPY